

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-106915

(43)Date of publication of application : 17.04.2001

(51)Int.Cl.

C08L 83/06

A61K 6/10

C08K 3/00

C08L 71/02

(21)Application number : 2000-266952

(71)Applicant : HERAEUS KULZER GMBH

(22)Date of filing : 04.09.2000

(72)Inventor : NEHREN KLAUS-DIETER
FRECKMANN MICHAEL
SCHAUB MATTHIAS

(30)Priority

Priority number : 1999 19942467 Priority date : 06.09.1999 Priority country : DE

(54) SILICONE COMPOSITION CURABLE AT ROOM TEMPERATURE AND METHOD FOR USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silicone composition curable at room temperature, and to provide a method for using the same.

SOLUTION: In this silicone composition which comprises a polyorganosiloxane having hydroxyl groups, a filler-containing basis-paste, a crosslinking agent, and a catalyst comprising an organometallic compound- containing activator component, and which is curable at room temperature by condensation, the activator component additionally contains a polyether having at most one alkoxysilyl group and/or an addition polymerization product which comprises a polyether as a basis and has at most one alkoxysilyl group.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 L 83/06		C 0 8 L 83/06	
A 6 1 K 6/10		A 6 1 K 6/10	
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
C 0 8 L 71/02		C 0 8 L 71/02	

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-266952(P2000-266952)	(71) 出願人	399811900 ヘレーウス クルツァー ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング ウント コンパニー コマンディートゲ ゼルシャフト Heraeus Kulzer GmbH & Co. KG ドイツ連邦共和国 ハーナウ グリューナ ー ヴェーク 11
(22) 出願日	平成12年9月4日 (2000. 9. 4)	(74) 代理人	100061815 弁理士 矢野 敏雄 (外4名)
(31) 優先権主張番号	1 9 9 4 2 4 6 7. 5		
(32) 優先日	平成11年9月6日 (1999. 9. 6)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 室温で縮合により硬化するシリコーン組成物及びその使用

(57) 【要約】

【課題】 室温で硬化するシリコーン組成物及びその使用

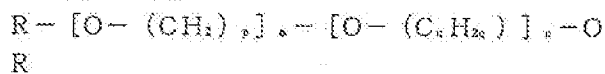
【解決手段】 ヒドロキシ基を有するポリオルガノシロキサン及び填料含有ペースペースト並びに架橋剤及び有機金属化合物含有アクチベータ成分からの触媒より成る、室温で縮合により硬化するシリコーン組成物が提供され、このアクチベータ成分は、付加的に、高々1個のアルコキシシリル基を有するポリエーテル及び／又はポリエーテルをベースとする高々1個のアルコキシシリル基を有する重付加生成物を含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ヒドロキシ基を有するポリオルガノシロキサン及び填料含有ペースペースト並びに架橋剤及び有機金属化合物含有アクチベータ成分からの触媒より成る、室温で縮合により硬化するシリコーン組成物において、このアクチベータ成分は、付加的に、高々1個のアルコキシシリル基を有するポリエーテル及び／又はポリエーテルをベースとする高々1個のアルコキシシリル基を有する重付加生成物を含有することを特徴とする、室温で縮合により硬化するシリコーン組成物。

【請求項2】 ポリエーテル及び／又はポリエーテルをベースとする重付加生成物はアルコキシシリル基不含である、請求項1に記載のシリコーン組成物。

【請求項3】 アクチベータ成分中に含有されるポリエーテルは、構造：



【式中、p、qは1～4（相互に無関係）であり、RはH、 C_6H_5 （ここで、xは1～100）、フェニル、ベンジル、ベンゾイルであり、m、nは、 $M_n=2000\sim20000$ であるような任意の値である】のホモポリマー、ブロックコポリマー又はランダムコポリマーである、請求項2に記載のシリコーン組成物。

【請求項4】 ヒドロキシ基を有するポリオルガノシロキサン及び填料含有ペースペースト並びに架橋剤及び有機金属化合物含有アクチベータ成分からの触媒より成る、室温で縮合により硬化するシリコーン組成物において、アクチベータ成分は、付加的に、分子中に少なくとも2個のアルコキシシリル基を有する重付加生成物を含有し、この際、このアクチベータ成分中に含有される重付加生成物は、エーテル及びウレタン及び尿素及びアルコキシシリル基を含有し、主として線状の分子構造（脂肪族又は脂環式結合エーテル、ウレタン及び尿素セグメントを除く）を有し、かつ、平均分子量 $M_n 800\sim20000$ 、

- a) ポリエーテル基の含分 $>90\sim99.5$ 質量%
 b) ウレタン基の含分 $0.5\sim10$ 質量%
 c) 尿素基の含分 $0\sim10$ 質量% 及び
 d) 式- NR^1R^2 （式中、 R^1 、 R^2 は相互に無関係にH、 C_6H_5 、フェニル又は $-(CH_2)_n-SiR^3R^4R^5$ （ $n=1\sim6$ ）を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 は相互に無関係に $C_1\sim C_4$ -アルコキシ又は $C_1\sim C_4$ -アルキルを表す）の基を有する重付加生成物であることを特徴とする、室温で縮合により硬化するシリコーン組成物。

【請求項5】 ヒドロキシ基を有するポリオルガノシロキサン及び填料含有ペースペースト並びに架橋剤及び有機金属化合物含有アクチベータ成分からの触媒より成る、室温で縮合により硬化するシリコーン組成物において、アクチベータ成分は、付加的に、分子中に少なくと

も2個のアルコキシシリル基を有する重付加生成物を含有し、この際、このアクチベータ成分中に含有される重付加生成物は、エーテル及びウレタン及び尿素基を含有し、主として線状の分子構造（脂肪族又は脂環式結合エーテル、ウレタン及び尿素セグメントを除く）を有し、かつ、平均分子量 $M_n 800\sim20000$ 、

- a) ポリエーテル基の含分 $25\sim99.5$ 質量%
 b) ウレタン基の含分 $0.5\sim10$ 質量%
 c) 尿素基の含分 $>0\sim10$ 質量% 及

10 び

d) 式- NR^1R^2 （式中、 R^1 、 R^2 は相互に無関係にH、 C_6H_5 、フェニル又は $-(CH_2)_n-SiR^3R^4R^5$ （ $n=1\sim6$ ）を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 は相互に無関係に $C_1\sim C_4$ -アルコキシ又は $C_1\sim C_4$ -アルキルを表す）の基を有する重付加生成物であることを特徴とする、室温で縮合により硬化するシリコーン組成物。

【請求項6】 ヒドロキシ基を有するポリオルガノシロキサン及び填料含有ペースペースト並びに架橋剤及び有機金属化合物含有アクチベータ成分からの触媒より成る、室温で縮合により硬化するシリコーン組成物において、アクチベータ成分は、付加的に、分子中に少なくとも2個のアルコキシシリル基を有する重付加生成物を含有し、この際、このアクチベータ成分中に含有される重付加生成物は、エーテル及びウレタン及び尿素及びアルコキシシリル基を含有し、主として線状の分子構造（脂肪族又は脂環式結合エーテル、ウレタン及び尿素セグメントを除く）を有し、かつ、平均分子量 $M_n 800\sim20000$ 、

- a) ポリエーテル基の含分 $25\sim99.5$ 質量%
 b) ウレタン基の含分 $0.5\sim10$ 質量%
 c) 尿素基の含分 $0\sim10$ 質量% 及び

d) 式- NH_2 、 $-NH-C_6H_5$ 、 $-NH-C_6H_5$ 、 $-NH-(CH_2)_n-SiR^1R^2R^3$ （式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は $C_1\sim C_4$ -アルコキシ又は $C_1\sim C_4$ -アルキルであり、少なくとも1個の $C_1\sim C_4$ -アルキル基を有する）； $-N-C_6H_5$ 、 $-C_6H_5$ 、 $-N-C_6H_5$ 、 $-N-C_6H_5$ 、 $-N-C_6H_5$ 、 $-(CH_2)_n-SiR^1R^2R^3$ （式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は $C_1\sim C_4$ -アルコキシ及び／又は $C_1\sim C_4$ -アルキルである）； $-N-C_6H_5$ 、 $-(CH_2)_n-SiR^1R^2R^3$ （式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は $C_1\sim C_4$ -アルコキシ及び／又は $C_1\sim C_4$ -アルキルである）の基を有する重付加生成物であることを特徴とする、室温で縮合により硬化するシリコーン組成物。

【請求項7】 ヒドロキシ基を有するポリオルガノシロキサン及び填料含有ペースペースト並びに架橋剤及び有機金属化合物含有アクチベータ成分からの触媒より成る、室温で縮合により硬化するシリコーン組成物において、アクチベータ成分は、付加的に、分子中に少なくとも2個のアルコキシシリル基を有する重付加生成物を含

有し、この際、この重付加生成物は、エーテル及びウレタン、尿素及びアルコキシシリル基を含有し、主として線状の分子構造（脂肪族又は脂環式結合エーテル、ウレタン及び尿素セグメントを除く）を有し、かつ、平均分子量 M_n 800~20000、

- a) ポリエーテル基の含分 25~90質量%
b) ウレタン基の含分 0.5~10質量%
c) 尿素基の含分 0~<0.5質量%

及び

d) 式-NR-(CH₂)_n-SiR¹R²R³ (式中、
Rは水素又は-(CH₂)_n-SiR¹R²R³であり、
R¹、R²、R³は相互に無関係にC₁~C₄-アルコキシ
を表し、ここで、アルコキシシリル基-SiR¹R²R³
の含分は1~25質量%である)の基を有する重付加生
成物であることを特徴とする、室温で縮合により硬化す
るシリコーン組成物。

【請求項8】 アクチベータ成分中の重付加生成物及び
又はポリエーテルの量は10~90質量%である、請
求項1から7までのいずれか1項に記載のシリコーン組
成物。

【請求項9】 アクチベータ成分中の重付加生成物及び
又はポリエーテルの量は30~60質量%である、請
求項8に記載のシリコーン組成物。

【請求項10】 アクチベータ成分は、架橋剤としての
ビニルトリメトキシシラン及び/又はビニルトリエト
キシシラン及び/又はアルキルトリメトキシシラン及び/
又はアルキルトリエトキシシラン及び/又はテトラエト
キシシランを含有する、請求項4から7までのいずれか
1項に記載のシリコーン組成物。

【請求項11】 アクチベータ成分は有機金属酸化物少
なくとも1種及び/又は金属Sn、Zn、Fe、Pb、
Ti、Zr及びCoの群からのカルボキシレート少なく
とも1種を含有する、請求項1から10までのいずれか
1項に記載のシリコーン組成物。

【請求項12】 アクチベータ成分はジブチル錫オキサ
イド又はジオクチル錫オキサイドを含有する、請求項
11に記載のシリコーン組成物。

【請求項13】 ベースペーストは5~80質量%の填
料含分を有する、請求項1から12までのいずれか1項
に記載のシリコーン組成物。

【請求項14】 チューブ中でベースペースト及びアク
チベータ成分が提供される、請求項1から13までのい
ずれか1項に記載のシリコーン組成物。

【請求項15】 ホース状袋中でベースペースト及びア
クチベータ成分が提供される、請求項1から13までの
いずれか1項に記載のシリコーン組成物。

【請求項16】 二重カートリッジ中でベースペースト
及びアクチベータ成分が提供される、請求項1から13
までのいずれか1項に記載のシリコーン組成物。

【請求項17】 歯科用型取り組成物としての、請求項

1から16までのいずれか1項に記載のシリコーン組成
物の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ヒドロキシ基を有
するポリオルガノシロキサン及び填料含有ペースス
ト(Basis-Paste)並びに架橋剤及び有機金属化合物含有
アクチベータ(Aktivator)成分からの触媒より成る、室
温で縮合により硬化するシリコーン組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 架橋の方式に応じて、縮合により架橋す
る及び付加により架橋するシリコーン型取り組成物は区
別される(R. Marxkors/H. Meiners, Taschenbuch der
zahnaerztlichen Werkstoffkunde, Muenchen Wien: Ca
rl Hanser Verlag, 1978; Ullmann's Encyclopedia of
Industrial Chemistry, 5. Auflage, Weinheim; New Y
ork: VCH, Vol. 8, 1987, 288)。

【0003】 2成分系の形で存在するシリコーン型取
り組成物は、一それが縮合による架橋に属する場合ポリ
ジメチルシラノール又は他のヒドロキシポリオルガ
ノシロキサン及び填料含有ペースペースト並びに架橋剤
及び重縮合用触媒を含有するアクチベータ液体又はペ
ーストより成る。使用直前に行うべき双方成分の混合の
後に、ポリジメチルシラノールと通常は珪酸エステル又
は他のアルコキシシランよりなる架橋剤とが、連鎖延
長、連鎖分枝及び連鎖架橋下での縮合により反応し、か
つ型取りのために非常に好適であるゴム弾性材料が生じ
る。

【0004】 縮合により架橋するシリコーン印象コンバ
ウンド(Abdruckmassen)は、例えばDE1153169
B1、DE2644193A1、DE3406233A
1、DE3636974A1及びDE4332037A
1から公知である。

【0005】 DE1153169B1は、硬化の前に室
温で相互に混合される2種の別々に存在するペースト状
組成物からのエラストマー成形部材の製法に関する。こ
の組成物の一方はヒドロキシル末端ブロックされたジオ
ルガノポリシロキサン及び架橋剤、例えば珪酸エステル
又はオルガノ水素ポリシロキサンを含有し、他方はトリ
オルガノシロキシ基で末端ブロックされたジオルガノ
ポリシロキサン及び縮合触媒、例えばジブチル錫ジラウ
レート含有する。この組成物は、特に工業用、芸術用又
は特に歯科用目的の印象又は封鎖コンパウンドとして
使用される。ヒドロキシル末端ブロックされたジオルガ
ノポリシロキサン及び架橋剤を含有する組成物は、貯蔵
時にその作用効果を著しく低下する欠点を有する。

【0006】 DE2644193A1から、架橋する物
質及び触媒(硬化触媒)と並んで、増粘剤(Verdickung
smittel)として活性の親水性珪酸3~4.0質量%及び場
合によっては4.0質量%までの不活性填料、例えば石英

粉又は二酸化チタンを含有する、室温で加硫可能なポリオルガノシロキサンを得るためのペースト状組成物が公知である。架橋する物質は、珪酸およびポリ珪酸のエステル、アルキルアルコキシ、アリールアルコキシ又はアルキルアルカノイルオキシシランである。それらの量はポリオルガノシロキサンに対して0.1~10質量部である。触媒は、カルボン酸の金属塩、例えばジブチル錫ジラウレート、錫(II)-オクタノエート、鉛ラウレート、コバルトナフテネート及びテトラインプロピルチタネート又はアミンもしくはアミン塩、例えばヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン及びブチルアンモニウムアセテートである。これらはポリオルガノシロキサンに対して0.1~10%の量で使用される。ペースト状組成物は、湿気密な包装中で貯蔵安定であり、ポリオルガノシロキサンペーストと同様に、選択された開口部寸法を有するチューブ中に充填され、このチューブから押出されるストランドの長さを介して配量される。このチューブ開口部の直径は、ポリオルガノシロキサンペースト100質量部にこのペースト状組成物3~40質量部が分配されるように選択される。

【0007】DE3406233A1中には、室温で縮合又は付加により硬化するペースト状シリコーン組成物のための、その粒子がパラフィンオイルで被覆されていて、1~25 μ mの平均粒径を有し、かつ炭酸カルシウム、クリストバライト(Cristobalite)又は石英粉よりなっていてよい特定の微細粒状無機填料が記載されている。このシリコーン組成物は、填料30~90質量%を含有し、有利に歯科用目的の型取り材料中で使用され、この際、縮合架橋系と付加架橋系は区別される。前者の場合には、液状又はペースト状のアクチベータ成分はカルボン酸の金属塩及び珪酸エステルを含有し、シリコーン組成物は分子内に2個以上のヒドロキシ基を有するポリオルガノシロキサンを含有する。

【0008】DE4332037A1中では、その主成分及び副成分が1:1の割合で混合でき、二重カートリッジ(Doppelkartusch)の室内に容量比1:1で充填することができる。歯科医療における型取りのための縮合架橋性シリコーンが提案されている。この主成分はヒドロキシポリシロキサン、熱分解珪酸、炭酸カルシウム、水及びジブチル錫ジラウレートより成り、副成分はクリストバライト、シリコーンオイル及びパラフィンオイルより成る。しかしながら、このシリコーンは、架橋剤を含有せず、従って、硬化してゴム弾性の材料にはならない。付加架橋性シリコーン型取り組成物の場合には、型中で貯蔵可能なペースト中の2成分系(これらは質量又は容量で有利に1:1の割合で配量できる)が公知である(例えばEP0219660B1参照)が、この文献中には、縮合架橋するシリコーン型取り組成物において配量すべき、貯蔵可能な架橋剤含有系が欠けている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、室温で縮合により硬化する、双方の成分ペースト及びアクチベータ成分から成る、冒頭に記載の種類の、それらの双方の成分が貯蔵安定であり、所望の混合割合で相互に配量でき、いずれの割合でも均一に相互に混合できるシリコーン組成物を見つける課題を有する。このアクチベータ成分は、稀液状~ペースト状稠度を有し、チューブ、ホース状袋(これらはカートリッジと共通の使用のために規定され、例えばDE2960211U1から公知)中での及び有利に二重カートリッジ中でのこのシリコーン組成物の提供が可能であるべきである。このシリコーン組成物は、特に歯科用型取り組成物としての使用のために好適であるべきである。

【0010】二重カートリッジは、相互に反応性の成分の混合及び得られるペースト状混合物の取り出しのための、例えばEP0378806B1に記載の種類の2室装置である。使用前にこの二重カートリッジを当初に封鎖しているストッパーを除き、その前端部に取り付け開口部を有する静的ミキサーを使用する。二重カートリッジを用いて、オートマチックに混合すべき成分の適正な混合割合及び混合されたペーストの均一性を簡単に達成することができる。

【0011】

【課題を解決するための手段】この課題を解決するシリコーン組成物は、本発明によれば次の変形に特徴を有する:

1. アクチベータ成分は、付加的に高々1個のアルコキシシリル基を有するポリエーテル及び/又はポリエーテルをベースとする高々1個のアルコキシシリル基を有する重付加生成物を含有する。

【0012】2. アクチベータ成分は、付加的に分子内に少なくとも2個のアルコキシシリル基を有する重付加生成物を含有し、この際、このアクチベータ成分中に含有される重付加生成物は、エーテル及びウレタン及び尿素及びアルコキシシリル基を含有し、主として線状の分子構造(脂肪族又は脂環式結合エーテル、ウレタン及び尿素セグメントを除く)を有し、かつ、平均分子量 M_n 800~20000、

a) ポリエーテル基の含分 >90~99.5質量%

b) ウレタン基の含分 0.5~10質量%

c) 尿素基の含分 0~10質量% 及び

d) 式-NR¹R²(ここで、R¹、R²は相互に無関係にH、C₁H₃、フェニル又は-(CH₂)_n-S i R¹R²(n=1~6)を表し、R¹、R²、R³は相互に無関係にC₁~C₄-アルコキシ又はC₁~C₄-アルキルを表す)の基を有する重付加生成物である。

【0013】3. アクチベータ成分は、付加的に分子中に少なくとも2個のアルコキシシリル基を有する重付

加生成物を含有し、この際、このアクチベータ成分中に含有される重付加生成物は、エーテルー又はウレタンー又は尿素ー及びアルコキシシリル基を含有し、主として線状の分子構造（脂肪族又は脂環式結合エーテルー、ウレタンー及び尿素セグメントを除く）を有し、かつ、平均分子量 M_n 800~20000、

- a) ポリエーテル基の含分 2.5~99.5質量%
 b) ウレタン基の含分 0.5~10質量%
 c) 尿素基の含分 0~10質量% 及び
 d) 式 $-NR^1R^2$ （式中、 R^1 、 R^2 は相互に無関係に H 、 C_1H_{2m} 、フェニル又は $-(CH_2)_x-SiR^3R^4R^5$ （ $n=1\sim6$ ）を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 は相互に無関係に $C_1\sim C_4$ -アルコキシ又は $C_1\sim C_4$ -アルキルを表す）の基を有する重付加生成物である。

【0014】4. アクチベータ成分は、付加的に分子中に少なくとも2個のアルコキシシリル基を有する重付加生成物を含有し、この際、このアクチベータ成分中に含有される重付加生成物は、エーテルー及び/又はウレタンー及び/又は尿素ー及び/又はアルコキシシリル基を含有し、主として線状の分子構造（脂肪族又は脂環式結合エーテルー、ウレタンー及び尿素セグメントを除く）を有し、かつ、平均分子量 M_n 800~20000、

- a) ポリエーテル基の含分 2.5~99.5質量%
 b) ウレタン基の含分 0.5~10質量%
 c) 尿素基の含分 0~10質量% 及び
 d) 式 $-NH_2$ 、 $-NH-C_1H_{2m}$ 、 $-NH-C_6H_5$ 、 $-NH-(CH_2)_x-SiR^1R^2R^3$ （式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は $C_1\sim C_4$ -アルコキシ又は $C_1\sim C_4$ -アルキルであり、少なくとも1個の $C_1\sim C_4$ -アルキル基を有する）； $-N-C_1H_{2m}$ 、 $-C_1H_{2m}$ 、 $-N-C_6H_5$ 、 $-N-C_6H_5$ 、 $-NC_1H_{2m}$ 、 $-(CH_2)_x-SiR^1R^2R^3$ （式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は $C_1\sim C_4$ -アルコキシ及び/又は $C_1\sim C_4$ -アルキル）、 $-N-C_6H_5$ 、 $-(CH_2)_x-SiR^1R^2R^3$ （式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は $C_1\sim C_4$ -アルコキシ及び/又は $C_1\sim C_4$ -アルキル）の基を有する重付加生成物である。

【0015】5. アクチベータ成分は、付加的に分子中に少なくとも2個のアルコキシシリル基を有する重付加生成物を含有し、この際、この重付加生成物は、エーテルー及びウレタンー及び尿素ー及びアルコキシシリル基を含有し、主として線状の分子構造（脂肪族又は脂環式結合エーテルー、ウレタンー及び尿素セグメントを除く）を有し、かつ、平均分子量 M_n 800~20000、

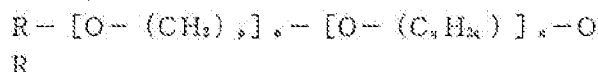
- a) ポリエーテル基の含分 2.5~90質量%
 b) ウレタン基の含分 0.5~10質量%
 c) 尿素基の含分 0~<0.5質量% 及び
 d) 式 $-NR-(CH_2)_x-SiR^1R^2R^3$ （式中、

R は水素又は $-(CH_2)_x-SiR^1R^2R^3$ であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 は相互に無関係に $C_1\sim C_4$ -アルコキシを表し、ここで、アルコキシシリル基 $-SiR^1R^2R^3$ の含分は1~25質量%である）の基を有する重付加生成物である。

【0016】本発明における重付加生成物とは、重付加の結果として得られる生成物と理解される。この重付加は、2-又は多官能性出発物質又はモノマーの多数繰返し付加によりポリマーを構成する重合反応である（Roempp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Stuttgart; New York: Georg Thieme Verlag, Band 5, 3508）。

【0017】本発明による第1変形のシリコーン組成物は、そのポリエーテル及び/又はポリエーテルをベースとする重付加生成物がアルコキシシリル基不含である場合に特別に効を奏した。

【0018】更に、第1変形の本発明によるシリコーン組成物は、アクチベータ成分中に含有されるポリエーテルが、構造：



〔式中、 p 、 q は1~4（相互に無関係）であり、 R は H 、 C_1H_{2m} （ここで、 x は1~100）、フェニル、ベンジル、ベンゾイルであり、 m 、 n は、 $M_n=200\sim20000$ であるような任意の値である〕のホモポリマー、ブロックコポリマー又はランダムコポリマーである場合に特別に効を奏した。

【0019】重付加生成物は、例えばDE3636974A1から公知である。DE3636974A1によれば、そこに記載の、エーテルー、ウレタンー及び尿素基を含有し、主として線状の分子構造（環状）脂肪族結合エーテルー、ウレタンーおよび尿素セグメントを除く）のアルコキシシリル基を有し、平均分子量800~20000を有する重付加生成物は、特別にペーストの形で、歯付き、部分的歯付きの及び歯の付いていない額及び石膏型の正確な型取りを得るために使用できる。この目的のために、重付加生成物と架橋剤、殊にテトラエトキシシランとの混合物を準備し、次いで、これに、室温で架橋する型取りー及び複製組成物の製造のための他の生成物を添加する。

【0020】意外にも、通常は架橋剤及び触媒作用有機金属化合物から形成されるアクチベータ成分中でのDE3636974A1から公知の重付加生成物の共用により、ペースペースト及びアクチベータ成分からなるシリコーン組成物が提供され、これはアクチベータ成分の非常に良好な加水分解安定性及び貯蔵安定性により優れている。このアクチベータ成分の稠度は、必要に応じて稀液性~ペースト状に調節できる。ペースペースト及びアクチベータ成分は、手によっても、オートマチックにも正確に配量することができ、任意の割合で相互に均一に混合できるので、本発明によるシリコーン組成物は、

有利にオートマチックな計量、配量及び混合を可能にする包装中でも提供することができる。

【0021】本発明によるシリコン組成物を得るために、この重付加生成物及び／又はポリエーテル10～90質量%、有利に30～60質量%を含有するアクチベータ成分が特別に好適であることが立証された。重付加生成物の量は、必要に応じて稀液性～ペースト状であってよいアクチベータ成分の所望の稠度により決まる。所望の稠度は、実際の必要性に適合されたシリコン組成物の提供形から生じる。

【0022】架橋剤及び触媒は、アクチベータ成分の異なる成分を成す。架橋剤としては、この目的のために公知の全ての珪酸エステル及び他のアルコキシシランを使用することができる。アルコキシ基中にC-原子1～16を有し、場合によっては分子中になおエチレン性不飽和基を含有していてもよいアルコキシシラン、例えばビニルトリメトキシシランが有利である。

【0023】アクチベータ成分は、有機金属酸化物少なくとも1種及び／又は金属Sn、Zn、Fe、Pb、Ti、Zr及びCoの群からのカルボキシレート少なくとも1種を含有するのが有利である。

【0024】好適な触媒は、この目的のために自体公知の有機錫一、有機チタン一及び有機ジルコニウム化合物、特にジブチル-及びジオクチル錫オキシサイド及びジブチル錫ジラウレートである。

【0025】アクチベータ成分中での無機填料、例えば珪酸の共用は可能であるが、必ずしも必要ではない。

【0026】ペースペーストの組成は、特別性を有せず、縮合架橋タイプの公知シリコン組成物に相当する。このペースペーストは、ヒドロキシ基含有ポリオルガノシロキサンと共に更に公知の填料、例えば石英、クリストバライト、炭酸カルシウム、珪酸ナトリウム、珪酸カルシウム及び／又はガラスを慣用の量及び粒子寸法で、かつ場合によっては加工助剤、例えば水素化されたひまし油を含有する。5～50質量%の填料含量が特別に効を奏した。

【0027】本発明によるシリコン組成物は、型形成、埋没及び被覆及び類似の用途のために好適である。歯科用型取り組成物としてのその使用が特に有利であることが立証された。

【0028】

【実施例】次に、詳細な説明のために、本発明によるシリコン組成物に好適なペースペースト及びアクチベータ成分の例を記載する。

【0029】例1：ベース成分

真空プラネットミキサー中で、記載の順序で、25℃での粘度2000mPa sを有するヒドロキシ基含有ポリジメチルシロキサン74質量%、無機填料的混合物25質量%及び無機染料1質量%を、室温及び常圧で、50U/minで30分間相互に混合してペーストにする。

引き続き、このペーストを真空中でなお5分間脱気する。次いで、この完成ペーストを、a) チューブ中に、b) ホース状袋中に及びc) 二重カートリッジの双方の室のそれぞれの一つ中に充填する。

【0030】例2：アクチベータ成分A

DE3636974A1に記載のように、プロピレンオキシサイド、エチレンオキシサイド及びプロピレングリコールから調製されたポリエーテル(86.3質量%)、イソホロンジイソシアネート(9.6質量%)及びN-メチルアミノプロピルトリメトキシシラン(4.1質量%)から、末端位アルコキシシリル基を有する重付加生成物を合成する。この重付加生成物75質量%を、ビニルトリメトキシシランとジブチル錫オキシサイドとから還流下に120℃に1時間加熱し引き続き冷却させて得られた調製物25質量%と相互に均一に混合させる。得られたアクチベータ成分を、a) チューブ中に、b) ホース状袋中に、かつc) その第1の室中に既にペースペーストを含有する二重カートリッジのその都度の第2の室中に充填する。

【0031】例3：アクチベータ成分B

DE3636974A1に記載の方法で、プロピレンオキシサイド、エチレンオキシサイド及びプロピレングリコールから調製されたポリエーテル(87.5質量%)、イソホロンジイソシアネート(9.7質量%)及びヘキシルアミン(2.8質量%)から、末端位アルコキシシリル基を含有しない重付加生成物を合成する。この重付加生成物75質量%を、ビニルトリメトキシシランとジブチル錫オキシサイドとから還流下に120℃に1時間加熱し引き続き冷却させて得られた調製物25質量%と相互に均一に混合させる。得られたアクチベータ成分を、

a) チューブ中に、b) ホース状袋中に、かつc) その第1の室中に既にペースペーストを含有する二重カートリッジのその都度の第2の室中に充填する。

【0032】例4：アクチベータ成分C

プロピレンオキシサイド、エチレンオキシサイド及びプロピレングリコールから調製されたポリエーテル(89.0質量%)、イソホロンジイソシアネート(3.3質量%)及びイソシアナトプロピルトリエトキシアミン

(7.65質量%)から、尿素基不含の重付加生成物を合成する。この重付加生成物の75質量%を、ビニルトリメトキシシランとジブチル錫オキシサイドとから還流下に120℃に1時間加熱し引き続き冷却させて得られた調製物25質量%と相互に均一に混合させる。得られたアクチベータ成分を、a) チューブ中に、b) ホース状袋中に、かつc) その第1の室中に既にペースペーストを含有する二重カートリッジのその都度の第2の室中に充填する。

【0033】例5：平均分子量2000を有するポリテトラヒドロフラン75質量%を60℃に加熱し、ビニルトリメトキシシランとジブチル錫オキシサイドから還流下

に120℃に1時間加熱し引き続き冷却させて得られた調製物25質量%と相互に均一に混合させる。室温まで冷却の後に得られたアクチベータ成分を、a) チューブ中に、b) ホース状袋中に、かつc) その第1の室中に既にペースペーストを含有する二重カートリッジのその都度の第2の室中に充填する。

【0034】例6：アクチベータ成分E

DE3636974A1に記載のように、プロピレンオキサイド、エチレンオキサイド及びプロピレングリコールから調製されたポリエーテル、イソホロンジイソシアネート及びアミノプロピルトリメトキシシランから、5、96質量%のアルコキシシリル基を含有する重付加生成物を合成する。この重付加生成物75質量%を、ビニルトリエトキシシランとジオクチル錫オキサイドとから100℃に24時間加熱し引き続き冷却させて得られた調製物25質量%と相互に均一に混合させる。得られたアクチベータ成分をa) チューブ中に、b) ホース状袋中に、かつc) その第1の室中に既にペースペーストを含有する二重カートリッジのその都度の第2の室中に充填*

*する。

【0035】例7：例2～6に記載のアクチベータ成分を、それぞれ、例1に記載のカートリッジからのベース成分と共に容量比1：4で押出し、静的ミキサーで均一に混合させる。全ての場合に、室温でエラストマーに架橋可能な組成物が得られる。

【0036】例8：貯蔵安定性の評価のために、アクチベータ成分A及びC及びベース成分を、包装中に充填した直後に、かつ、30℃及び空中水分80%で8週間貯蔵の後に、容量比1：4で相互に混合し、得られたシリコン組成物の総加工時間を測定する。結果は、アクチベータ成分の作用効果が貯蔵により実際に影響されないことを示している：

架橋がなお極端には進行せず、従ってこの混合物がなお加工可能である時間：ベース/アクチベータA：

充填直後：1' 50" 8週間貯蔵(30℃/RH80%)後：1' 45" ベース/アクチベータC：

充填直後：1' 55" 8週間貯蔵(30℃/RH80%)後：2' 05"

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

(72)発明者 クラウス・ディーター ネーレン
ドイツ連邦共和国 ドルマーゲン アドル
フ・フォン・メンツェル・シュトラッセ
52

(72)発明者 ミヒャエル フレックマン
ドイツ連邦共和国 ケルン メルスカウル
8
(72)発明者 マッティアス シャウブ
ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ コ
ールハーゲン・シュトラッセ 36